Untersuchungen

über

Das Cer und das Lanthan

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur) genehmigte Dissertation,

vorgelegt von

KARL KRAFT
aus Kufstein

Referent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp

MÜNCHEN
Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung“
1903

Untersuchungen

über

Das Cer und das Lanthan

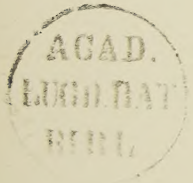
Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur) genehmigte Dissertation,

vorgelegt von

KARL KRAFT
aus Kufstein

Referent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp



MÜNCHEN
Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung“
1903

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0085

Vorliegende Arbeit wurde im unorganischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Wilhelm Muthmann sei auch an dieser Stelle für seine erteilten wertvollen Ratschläge und das bewiesene Interesse der wärmste Dank ausgesprochen.

Geschichtliches.

Nur wenige Metalle sind befähigt, mit Wasserstoff und Stickstoff direkt Verbindungen einzugehen; zu denselben gehören auch einige Elemente der seltenen Erden.

Schon im Jahre 1891 gelang es Clemens Winkler[1]), die Wasserstoffverbindungen des Cers und Lanthans herzustellen, anschließend an die Beobachtung, daß ein in Reduktion befindliches Gemenge von Cerdioxyd, respektive Lanthanoxyd und Magnesium mit großer Begierde Wasserstoff absorbiert. Winkler bemerkte jedoch später in seiner Abhandlung, daß ein deutlich ausgesprochenes Bestreben des bereits in freiem Zustande befindlichen Cers, sich bei höherer Temperatur mit Wasserstoff zu verbinden, nicht zu beobachten war.

Bei einem dieser Versuche benutzte Winkler ein mit Stickstoff gefülltes Rohr, um die beim Erhitzen der Hydridverbindung freiwerdende Wasserstoffmenge zu bestimmen. Er erhielt auf diese Weise einen rotbraunen, an der Luft sich selbst entzündenden Körper, der bei dieser Versuchsanordnung jedenfalls Cerstickstoff gewesen sein dürfte.

Camille Matignon[2]) wies 1900 nach, daß sich Stickstoff direkt mit Lanthan, Cer und anderen seltenen Erden verbinde. Derselbe verwendete dazu Metall, wie er es bei der Reduktion von Lanthanoxyd, resp. Cerdioxyd mit Magnesium bekam.

Henri Moissan[3]) erhielt noch vor Matignon eine Cerstickstoffverbindung dadurch, daß er Ammoniak über Cercarbid bei einer Temperatur von 1200° leitete.

[1]) B. XXIV p. 880.
[2]) C. r. 131 p. 837.
[3]) C. r. 131 p. 595.

Meine Aufgabe war nun, das Verhalten der Metalle Lanthan und Cer in einer Wasserstoff- resp. Stickstoffatmosphäre zu prüfen und womöglich die Hydrüre und Nitride dieser beiden Metalle darzustellen.

Während alle diese Arbeiten mit mehr oder weniger unreinem Ausgangsmaterial, speziell Magnesium- und Magnesiahaltig, durchgeführt wurden, standen mir die reinen Metalle zur Verfügung.

Herstellung der Metalle.

Ausgangsmaterial für die Darstellung von metallischem Lanthan waren bereits vorhandene Ammoniumdoppelnitrate. Dieselben waren cerfrei und enthielten die Salze von Lanthan, Praseodym und Neodym. Durch vielmaliges fraktioniertes Kristallisieren in salpetersaurer Lösung wurde schließlich ein Lanthanmaterial gewonnen, das in 20proz. Lösung und 30 cm dicker Schichte bei der Spektralanalyse keine sichtbaren Absorptionsbanden mehr zeigte. Durch Fällen der wässerigen Lösung der Doppelnitrate mit Oxalsäure und Verglühen der Oxalate wurden nach und nach 1200 g Lanthanoxyd gewonnen.

Das erhaltene Oxyd war nur durch geringe Mengen Eisen verunreinigt. Um diese zu entfernen, wurde dasselbe in möglichst wenig Salzsäure gelöst, das Eisen oxydiert und das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert. In die kochende Flüssigkeit wurde nun mit Hilfe von Dampf so lange verdünntes Ammoniak eingeblasen, bis im Filtrate kein Eisen mehr nachzuweisen war. Mit dem Eisen fiel nur eine ganz geringe Menge von Lanthan aus.

Um das für die Elektrolyse nötige wasserfreie Chlorid herzustellen, wurde das farblose Filtrat mit der berechneten Menge Salmiak versetzt, die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand getrocknet. Um das noch ge-

bundene Wasser und den Salmiak zu vertreiben, wurde der beim Trocknen erhaltene weiße Körper in einer Platinschale unter fortwährendem Rühren solange erhitzt, bis sämtliches Wasser und der Salmiak bis auf Spuren vertrieben waren. Dabei darf jedoch kein Salzsäuregas weggehen. Das so erhaltene Lanthanchlorid hat rein weiße Farbe, ist sehr hygroskopisch und muß deshalb wohlverschlossen aufbewahrt werden, da die geringste Spur Feuchtigkeit bei der Elektrolyse sehr störend einwirkt.

Das Metall wurde durch Elektrolyse in den im hiesigen elektro-chemischen Laboratorium für Cer und Neodym ausprobierten Apparaten[4]) hergestellt. Bei den Darstellungen von kleinen Mengen Metall wurde das kleine Oefchen mit halber Wasserkühlung und für größere Mengen jenes mit Wechselstromheizung in Anwendung gebracht. Bei letzterem Apparat wurden Ströme von 30—50 A und 40 bis 50 V für die Elektrolyse und zum Einschmelzen ein Wechselstrom von 90—95 A verwendet. Zu bemerken ist hiezu, daß ein Zusatz bis zu einem Drittel des verwendeten Lanthanchlorids an Chlorbarium für die Ausbeute an Metall und für den günstigen Verlauf der Elektrolyse sehr von Vorteil ist. Es wurden mit diesem einfachen Apparate bei einzelnen Schmelzen Ausbeuten bis 65 g Metall erhalten.

Umständlicher war das Verfahren bei der Darstellung von Cermetall. Ausgangsmaterial waren hier rohe, braune Ceroxyde. Dieselben wurden zur Aufschließung in Carbide verwandelt. Die Ausführung war dieselbe, wie sie von Muthmann, Hofer und Weiß in den Annalen[5]) beschrieben. Die dabei erhaltene messinggelbe Schmelze wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit der nötigen Menge konzentrierter Salpetersäure versetzt; nachdem noch die berechnete Menge Ammoniumnitrat hinzugegeben, wurde sie bis zum ersten Auftreten eines dünnen Kristallhäutchens eingedampft und nach der nötigen Verdünnung zur Kristallisation aufgestellt. Das so erhaltene rohe Ceriammoniumnitrat wurde schließ-

[4]) A 320 p. 233.
[5]) A 320 p. 260.

lich durch wiederholtes Umkristallisieren so lange gereinigt, bis man in einer 30 cm langen Schichte einer 20proz. Lösung keine Absorptionsbanden im Spektralapparat mehr sehen konnte. Nachdem die kleinen Spuren Eisen durch Fraktionieren mit Ammoniak — wie beim Lanthan beschrieben — entfernt worden waren, wurde das Cer als Oxalat ausgefällt und zu Cerdioxyd, das weiße Farbe zeigte, verglüht.

Außer den von mir selbst auf obige Weise dargestellten 280 g verwendete ich noch 600 g reinstes Cerdioxyd, das ich durch gütige Ueberlassung des Holmschen Präparates durch Herrn Professor Dr. W. Muthmann erhalten.

Mit diesen 880 g Cerdioxyd wurde mit chemisch reiner Kohle in einem Tiegel von gleichem Material eine Carbidschmelze durchgeführt, um das Cer in löslicher Form zu erhalten. Das Carbid löste ich in Salzsäure, versetzte die von der Kohle abfiltrierte Flüssigkeit mit der nötigen Menge Chlorammonium und erhielt daraus nach dem Eindampfen und Trocknen wasser- und salmiakfreies Cerchlorür. Die Elektrolyse wurde wie bei Lanthan durchgeführt, jedoch dabei ein Strom bis zu 100 A und 10 bis 12 V verwendet. Die Ausbeute war eine außerordentlich günstige, indem bei einem Versuch 250 g rohes, nicht umgeschmolzenes Metall erhalten wurde. Auch hier war ein größerer Chlorbariumzusatz nötig.

Diese Metalle konnten jedoch nicht ohne weiteres zu den Versuchen verwendet werden, da dieselben bei den Elektrolysen in unregelmäßigen, teils zackigen, teils kugeligen Formen erhalten wurden, welche noch unzersetztes Chlorid eingeschlossen enthielten. Um das Metall zu reinigen und in kompakter Masse zu erhalten, habe ich dasselbe unter Chlorbarium umgeschmolzen. Die Verunreinigungen blieben im Chlorbarium suspendiert, das Metall sank zu Boden und sammelte sich in einem Regulus. Die dabei verwendeten Porzellantiegel wurden sehr stark angegriffen, was bedingt war durch die Reduktion der Kieselsäure durch die Metalle, weshalb auch große Verluste an letztern eintraten. Es wurden deshalb versuchsweise Magnesiatiegel verwendet. Da

jedoch dieselben sehr porös, mußten sie in einen hessischen Tiegel, der ebenfalls geschmolzenes Chlorbarium enthielt, eingesetzt werden. Zum Erhitzen dieser Tiegel diente ein Petroleumgebläseofen. Der Metallregulus wurde, nachdem die rote, siliciumhaltige Oberfläche abgekratzt, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und unter Benzol aufbewahrt.

Bei einer dieser Umschmelzungen rührte ich mit einem Platindrahte um und beobachtete dabei, daß Platin mit den Metallen sehr leicht Legierungen eingeht.

Da das Metall weich ist — es dürfte in der Härte zwischen Blei und Zinn stehen —, wurden für die Versuche nicht Feillicht, sondern sehr dünne Späne, wie sie mit einem passenden Stahlmeißel auf der Drehbank erhalten werden, verwendet. Das Abdrehen hat mit großer Vorsicht zu geschehen, da sonst sehr leicht Entzündung eintritt. Cer gibt bereits Funken beim Ritzen mit einer Stahlnadel und ist das Metall nicht sehr gut gereinigt und frei von Verunreinigungen, besonders von siliciumhaltigen Teilchen, die am Rande des Regulus beim Umschmelzen entstehen, so ist das Abdrehen der Späne geradezu unmöglich. Die übrigen Eigenschaften der Metalle, des öfteren schon beschrieben, sind hinlänglich bekannt.

Die bei nachfolgender Arbeit angegebenen Temperaturen wurden mit Hilfe eines Le Chetalier'schen Thermoelementes, bestehend aus Platin und einer Platinrhodiumlegierung, bestimmt und an einem Millivoltmeter, das direkt auf die Temperaturen geaicht war, abgelesen.

Lanthan und Wasserstoff.

Der für die Versuche nötige Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure in einem großen Entwicklungsapparat dargestellt. Zur Reinigung wurde derselbe durch eine Reihe von Waschflaschen und Trockenapparate hindurchgeschickt und zwar war für die ersten Versuche die

Anordnung folgende: je eine Flasche mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, mit alkalischer, mit saurer Permanganatlösung und mit Kalilauge besorgen die Reinigung, eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure das Trocknen des Gases. Das Metall in Form feiner Drehspäne befand sich in einem Porzellanschiffchen, das in einer Verbrennungsröhre eingeschlossen. Um die nötige Temperatur erzeugen zu können, war letztere in einen Verbrennungsofen eingepaßt. Nach dem Verbrennungsrohr waren noch zwei Literkolben eingeschaltet, um als Reservoir bei sehr starker Gasabsorption zu dienen und das Hinzukommen von Luft zu der erwärmten Substanz zu verhindern.

Die Metallspäne wurden langsam erhitzt. Lange noch vor Eintritt der Rotglut trat plötzliches Erglühen der Substanz ein, dabei war die Absorption von Wasserstoff so groß, daß das am Schlusse der Apparate angezündete Flämmchen erlosch.

1. Versuch:

Verwendetes Metall	0,3765 g	La
Gewicht nach dem Erglühen	0,3841 „	
daher Gewichtszunahme . .	0,0076 g	H

entspricht 1,98 Proz. Wasserstoff.

2. Versuch:

Derselbe wurde wie der erste durchgeführt, jedoch ohne eine Wägung gemacht zu haben, nur um das Erglühen beobachten zu können.

3. Versuch:

Verwendetes Metall	0,7588 g	La
Gewicht nach dem Erglühen	0,7730 „	
daher Gewichtszunahme . .	0,0142 g	H

entspricht 1,84 Proz. Wasserstoff.

Zu diesem Versuche ist zu bemerken, daß die Drehspäne bereits zwei Tage im Gläschen aufbewahrt wurden, weshalb sie schwarz angelaufen waren.

Der bei den drei Versuchen gebildete zusammengesinterte Körper hatte nicht mehr das Aussehen des verwendeten Elementes, sondern war schwarz, metallisch glänzend geworden und während das Metall weich und biegsam ist, war er hart und spröde.

Ein Stück in eine Flamme gebracht, verbrannte unter Ausstrahlen eines intensiven, weißen Lichtes. Beim Erhitzen geringer Mengen in einem Proberöhrchen traten kleine Explosionen ein und es schieden sich Wasserdämpfe an den kälteren Stellen des Gläschens ab, bei größeren Mengen kräftiger Knall und unverkennbares Auftreten von Ammoniakgeruch. Beim Ausschütten des etwas erwärmten Körpers in Luft verbrannte derselbe unter Bildung eines hübschen Funkenregens.

Da das erhaltene Produkt nicht homogen, sondern an der Oberfläche grau angelaufen war, so habe ich für die nachfolgenden Versuche nach der Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure noch ein U-Röhrchen, gefüllt mit Phosphorpentoxyd und nach den Permanganatlösungen eine Waschflasche mit alkalischer Lösung von Pyrogallussäure eingeschaltet.

4. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	1,6968 g La
Gewicht nach dem Erglühen	1,7284 „
daher Gewichtszunahme . .	0,0316 g H

entspricht 1,83 Proz. Wasserstoff.

Schon bei den ersten Versuchen wurde beobachtet, daß das Schiffchen etwas angegriffen war, besonders jedoch zeigte es sich diesmal. Es ist dies, wie schon beim Umschmelzen des Metalles beobachtet, der reduzierenden Wirkung des Metalles auf die Kieselsäure des Porzellans zuzuschreiben. Es wurden deshalb nachfolgende Versuche in Kupferschiffchen durchgeführt:

5. Versuch.

Derselbe wurde doppelt ausgeführt, d. h. es wurden zwei Schiffchen mit Metall in ein Verbrennungsrohr eingeschoben und die beiden Substanzen nacheinander erhitzt und

zum Erglühen gebracht, um möglichst gleiche Versuchsbedingungen zu erhalten:

a) Verwendetes Metall . . . 0,4300 g La
Gewicht nach dem Erglühen 0,4388 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0088 g H
entspricht 2,005 Proz. Wasserstoff.

b) Verwendetes Metall . . . 0,7403 g La
Gewicht nach dem Erglühen 0,7562 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0159 g H
entspricht 2,10 Proz. Wasserstoff.

6. Versuch.
Verwendetes Metall . . . 1,0352 g La
Gewicht nach dem Erglühen 1,0516 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0164 g H
entspricht 1,56 Proz. Wasserstoff.

Die bei all den Versuchen erhaltenen Körper hatten schwarzes Aussehen und zeigten die oben beschriebenen Eigenschaften. Alle waren sehr unbeständig. Beim Aufbewahren derselben in einem gut schließenden Wägeröhrchen im Schwefelsäureexsiccator zerfielen sie in grauschwarze Pulver, die jedoch nach 8 Tagen immer noch Wasserstoff enthielten.

Die nachträglich bestimmte Entzündungstemperatur von Lanthan in Wasserstoff liegt bei 1,65 Millivolt, was einer Temperatur von ca. 160° entspricht.

Aus den bei den Versuchen gefundenen Zahlen berechnet sich ein Mittelwert von 1,886 Proz. Wasserstoff und bei Weglassung des letzten Versuches ein solcher von 1,951 Proz. Diese Zahl dürfte am besten für die Formel $La H_3$ mit 2,127 Proz. Wasserstoff stimmen; jedenfalls besser, als für die Verbindung $La H_2$ mit 1,418 Proz., wie sie von Clemens Winkler[6]) aufgestellt wurde. Für die Formel $La H_3$ spricht auch die gefundene spezifische Wärme des Körpers, welche Bestimmungen ich gemeinsam mit Herrn Kellenberger durchführte.

[6]) B XXIV p. 889.

Gefunden wurde beim Präparat I mit 1,83 Proz. Wasserstoff in zwei hintereinander ausgeführten Versuchen eine spezifische Wärme von 0,08127
und 0,10077
beim Präparat II mit 2,07 Proz. Wasserstoff eine solche von 0,1092
und 0,1278
beim Präparat III mit 1,56 Proz. Wasserstoff folgende Werte als spezifische Wärme 0,08754
0,08713
0,15906
0,16016

Die plötzliche große Zunahme bei der dritten Bestimmung der spezifischen Wärme ist auf die große Zersetzlichkeit des Körpers zurückzuführen und ist jedenfalls durch Reaktionswärme bedingt. Es können deshalb nur die ersten Zahlen in Betracht gezogen werden. Dasselbe gilt auch von der zweiten Bestimmung mit dem II. Präparate.

Wir haben als Mittelwert — wenn nur die ersten Bestimmungen in Rechnung gezogen werden — für die spezifische Wärme der Verbindung 0,09317 gefunden.

Da Lanthan eine spezifische Wärme von 0,04485 und Wasserstoff eine Atomwärme von 2,3 im Mittel[7]) hat, so ergibt sich daraus eine Molekularwärme für die Verbindung $La H_3$ von 13,089, welche Zahl mit der für unseren Körper gefundenen von 13,136 annähernd übereinstimmt. Wird hingegen die Formel $La H_2$ angenommen, so würde sich theoretisch 10,789 und für unseren Körper 13,0438 als Molekularwärme berechnen.

Somit hat die Formal $La H_3$ die größere Wahrscheinlichkeit für sich, als $La H_2$.

7) Richter.

Cer und Wasserstoff.

Die Anordnung der Apparate war dieselbe wie beim Lanthan. Hinzugekommen ist nur noch das Thermoelement, welches in nachfolgend beschriebener Art angebracht war. Neben der Gaszu- und -ableitungsröhre war noch auf jeder Seite je ein enges Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, fast bis zur Mitte der Verbrennungsröhre reichend, eingefügt. Durch diese Isolierröhren wurden die beiden Drähte des Thermoelementes hindurchgeführt, so daß die Lötstelle sich frei zwischen beiden Röhren, in der Mitte über dem Schiffchen mit dem Metall befand. Mit Hilfe eines Stückchens Kautschukschlauches und einer Quetschschraube wurde die Einführung der Drähte gasdicht gemacht. Die beiden anderen Enden des Thermoelementes waren durch Eiswasser gekühlt, so daß ein konstantes Temperaturgefälle bis auf 0^0 erhalten wurde. Die Verbindung mit dem Voltmeter war durch kurze nicht zu dünne Kupferdrähte hergestellt.

1. Versuch:

Verwendetes Metall . . . . 0,4542 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen . 0,4803 „
daher eine Gewichtszunahme von 0,0261 g H
entspricht 5,43 Proz. Wasserstoff.

Das Erglühen der Substanz trat bei einer Temperatur von 245^0 ein. Der neugebidete Körper hatte schwarzes Aussehen, nur die Oberfläche war gelb geworden, was jedenfalls durch vorhandene Feuchtigkeit oder anwesenden Sauerstoff verursacht worden sein dürfte. Es wurde deshalb nach den Waschflaschen mit den Permanganatlösungen eine solche mit alkalischer Pyrogallussäurelösung und zum Schlusse noch ein U-Röhrchen mit Phosphorpentoxyd eingeschaltet.

2. Versuch:

Derselbe wurde mit zwei Schiffchen, Substanz enthaltend, in ein und derselben Röhre, jedoch bei getrenntem Erhitzen durchgeführt.

a) Verwendetes Metall . . . 0,3492 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen 0,3575 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0083 g H
entspricht 2,32 Proz. Wasserstoff.

b) Verwendetes Metall . . . 0,3169 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen 0,3225 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0056 g H
entspricht 1,74 Proz. Wasserstoff.

Beim Erglühen wurden 1,8 Millivolt abgelesen, was einer Temperatur von ca. 190° gleichkommt.

3. Versuch mit drei Schiffchen:

a) Verwendetes Metall . . . 0,4697 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen 0,4823 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0126 g H
entspricht 2,61 Proz. Wasserstoff.

b) Verwendetes Metall . . . 0,6512 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen 0,6689 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0177 g H
entspricht 2,64 Proz. Wasserstoff.

c) Verwendetes Metall . . . 0,5238 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen 0,5369 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0131 g H
entspricht 2,44 Proz. Wasserstoff.

Das Thermoelement war über dem Schiffchen b angebracht, und beim Erglühen las ich 1,85 Millivolt ab, was einer Temperatur von ca. 200° entspricht.

Der Inhalt aller drei Schiffchen hatte schwarzes Aussehen, nur beim letztangeführten waren einige wenige rote Stückchen dabei.

4. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 0,9705 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen 0,9934 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0229 g H
entspricht 2,30 Proz. Wasserstoff.

5. Versuch:

Derselbe wurde mit zwei Schiffchen durchgeführt.

a) Verwendetes Metall . . . 0,8076 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen 0,8338 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0262 g H
entspricht 3,14 Proz. Wasserstoff.

b) für diesen Versuch können keine Zahlen angegeben werden, da das erhaltene Produkt während der kurzen Zeit des Wägens an Gewicht sehr stark zunahm und bevor noch die Wägung zu Ende geführt war, erglühte und verbrannte. Der erhaltene Körper war jedoch nicht reines Cerdioxyd, sondern enthielt auch noch Stickstoff, welcher durch das freiwerdende Ammoniak beim Kochen der Substanz mit Kalilauge nachgewiesen wurde.

6. Versuch:

Auch hier konnte ich das Gewicht nur für ein Schiffchen feststellen, während das zweite dieselbe Unbeständigkeit zeigte, wie im vorigen Versuch beschrieben.

Verwendetes Metall . . . . 1,2539 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen . 1,2878
daher eine Gewichtszunahme von 0,0339 g H
entspricht 2,63 Proz. Wasserstoff.

7. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 0,9675 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen 0,9849 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0174 g H
entspricht 1,77 Proz. Wasserstoff.

Der bei den Versuchen erhaltene Cerwasserstoff war im allgemeinen schwarz mit Ausnahme der im ersten und dritten Versuche erwähnten Teilchen. Wurde der frisch dargestellte Cerwasserstoff in einem Proberöhrchen im Dunkeln geschüttelt, so konnte man ein Aufblitzen ähnlich jenem schwacher elektrischer Funken bemerken. Beim Erhitzen

im Proberöhrchen trat Verpuffen ein, und nach kurzer Zeit, besonders wenn man schüttelte, konnte man den Geruch nach Ammoniak wahrnehmen. Dies rührt jedenfalls von der teilweisen Verbrennung des Cerwasserstoffes zu einer Cerstickstoffverbindung her, die sich dann mit dem gebildeten Wasser umsetzt und Ammoniak entwickelt. Beim Ausleeren der etwas erwärmten Cerwasserstoffspäne verbrennen dieselben in der Luft unter Bildung eines hübschen Funkenregens.

Wie schon erwähnt, ist der Körper sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luft. Nicht nur bei den obengenannten Versuchen trat Verbrennung ein, sondern fast nach jeder Wägung konnte eine rasche Gewichtszunahme beobachtet werden. Läßt man das Schiffchen kurze Zeit stehen und tritt keine Entzündung ein, so ist doch der Schiffchen-Inhalt zu einem graugelben Pulver zerfallen. Sehr unangenehm wurde diese rasche Zersetzlichkeit bei der nachfolgend beschriebenen Bestimmung der spezifischen Wärme empfunden.

Dem Cerwasserstoff dürfte die Formel $Ce\ H_3$ zuzuerkennen sein. Die Präparate enthalten zwar etwas mehr Wasserstoff, als theoretisch entspricht, immerhin stimmen sie am besten mit obengenannter Formel überein.

Der aus den Versuchen erhaltene Mittelwert beträgt 2,38 Proz. Wasserstoff und für obengenannte Formel berechnet sich 2,098 Proz. Die Verbindungen $Ce\ H_2$ mit 1,408 Proz. Wasserstoff und $Ce\ H_4$ mit 2,782 Proz. Wasserstoff dürften also gar nicht in Betracht kommen.

Anschließend daran möchte ich noch die für die spezifische Wärme gefundenen Zahlen angeben.

Schon bei der Ausführung der Versuche mit Lanthan-Wasserstoff stellten sich große Schwierigkeiten in den Weg. Diese wurden jedoch noch bedeutend größer beim Cer. Vor allem war es außerordentlich schwer, mit den einfachen Hilfsmitteln, die mir zur Verfügung standen, einen Apparat zu bauen, der es erlaubte, die Verbindung bis zum Siedepunkte des Wassers zu erhitzen, ohne daß sich der Körper zersetzte. Für die ersten Versuche wurden Farbentuben verwendet, die bei Probeexperimenten mit anderen

Körpern sich sehr gut bewährt hatten; jedoch schon nach dem ersten Versuch hatte sich in der Tube so viel Gas entwickelt, daß der Druck genügte, dieselbe aufzurollen.

Präparat I mit 3,14 Proz. Wasserstoff ergab bei den Versuchen als spezifische Wärme die Werte . . 0,08009
und 0,10731
und dieselben stiegen bei weiteren zwei Bestimmungen bis auf . . . . . 0,11688.

Die herausgenommene Substanz war zersetzt und grau.

Bei einem Präparate II trat die Zersetzung explosionsartig ein und am oberen Teile des Erhitzungsgefäßes war für einen Moment eine Wasserstoffflamme sichtbar.

Präparat III mit 2,63 Proz. Wasserstoff ergab die spezifischen Wärmen 0,07243
0,11547
0,07381
0,07434
0,07643

Dieser Versuch wurde in einem gut gedichteten Glasgefäßchen durchgeführt. Die Substanz war beim Herausnehmen nach dem zweiten Versuche grau, daher dürfte die größere spezifische Wärme in diesem Falle auf Reaktionswärme zurückzuführen sein.

Präparat IV mit 1,77 Proz. Wasserstoff.

Die Bestimmungen wurden in einem gut schließenden, leichten Messinggefäßchen ausgeführt und dabei folgende Werte für die spezifischen Wärmen erhalten . . 0,08861
0,08922
0,09491
0,09135
0,09138
0,09300
0,09338

Wenn auch alle Versuche mit derselben Vorsicht gemacht wurden, so können für die Berechnung des Mittelwertes der spezifischen Wärme nur die beiden ersten Zahlen

des letzten Versuches in Betracht gezogen werden, da dieselben bei verbessertem Apparate die einwurffreiesten sind.

Wir erhielten einen Mittelwert für die spezifische Wärme von 0,08891. Bei Annahme der Verbindung Ce H_3 berechnet sich dafür eine Molekularwärme von 12,71413, und theoretisch finden wir für obengenannte Formel eine solche von 13,17, wobei Cer mit einer spezifischen Wärme von 0,04479 und Wasserstoff mit einer Atomwärme von 2,3 in Rechnung gezogen wurde.

Lanthan und Stickstoff.

Der Apparat, in welchem das Erhitzen im Stickstoffstrome vorgenommen wurde, war derselbe, wie schon beschrieben. Der Stickstoff wurde aus Kaliumnitrit, Ammoniumchlorid und Kaliumdichromat zu gleichen Teilen dargestellt und davon in einem Gasometer ein größerer Vorrat angesammelt, um für die Versuche einen gleichmäßigen Gasstrom zu erzielen. Das mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Gas wurde zur Reinigung durch ein 1 m langes Rohr, gefüllt mit frisch reduzierten Kupferspänen, die zum Glühen erhitzt wurden, geleitet. Zwischen diesem Rohr und der Verbrennungsröhre befand sich noch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, um die letzten Spuren Feuchtigkeit wegzunehmen. Die Reinigung war aber noch nicht ausreichend. Das Stickoxyd war aus dem Gase noch nicht vollständig verschwunden und konnte noch durch Geruch und die Färbung der Vorlage nachgewiesen werden, trotzdem nachträglich noch mehrere Waschflaschen mit Eisenvitriollösung eingeschaltet worden waren. Infolge obengenannten Grundes und wegen zu kurzen Erhitzens haben die beiden nachfolgend aufgezählten Versuche keine weitere Bedeutung.

1. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	0,3286 g La
Gewicht nach dem Erhitzen	0,3364 „
daher Gewichtszunahme .	0,0078 g N

entspricht 2,32 Proz. Stickstoff.

Das Erhitzen wurde noch vor Eintritt der Rotglut unterbrochen.

2. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 1,4268 g La
Gewicht nach dem Erhitzen 1,5268 „
daher Gewichtszunahme . 0,1000 g N
entspricht 6,55 Proz. Stickstoff.

Erhitzt wurde während 5 Minuten bis auf 800°. Von 200° an traten Anlauffarben auf, bei 340° wurde der Körper schwarz metallisch glänzend.

Es wurden nun verschiedene Versuche gemacht, das Stickoxyd zu entfernen, aber vorläufig mißlangen alle. Der Stickstoff wurde zuerst versuchsweise aus Ammoniak und unterbromigsaurem Natrium dargestellt. Zur Reinigung waren Schwefelsäure, Kalilauge und eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure vorgeschaltet, während zum Trocknen zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und ein U-Röhrchen mit Phosphorpentoxyd dienten.

3. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 0,5846 g La
Gewicht nach dem Erglühen 0,6722 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0876 g N
entspricht 13,03 Proz. Stickstoff.

Erhitzt wurde während 5 Minuten bis auf 700°. Der erhaltene Körper war jedoch nicht schwarz, sondern grau, deshalb verließ ich diese Art der Stickstoffdarstellung und versuchte es mit solchem, der durch Verbrennung von Phosphor in Luft erhalten wurde.

Auf dem Wege vom Gasometer bis zum Verbrennungsrohr passierte der bei der Verbrennung des Phosphors erhaltene Stickstoff der Reihe nach Kalilauge, konzentrierte Schwefelsäure, getrocknetes Chlorcalcium, eine kurze Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd, ein Chlorcalciumrohr, ein 1 m langes Rohr mit frisch reduzierten Kupferspänen und zum Schlusse noch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und ein U-Röhrchen mit Phosphorpentoxyd.

4. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 0,5641 g La
Gewicht nach dem Erhitzen 0,6264 „
daher Gewichtszunahme . 0,0623 g N
entspricht 9,95 Proz. Stickstoff.

Erhitzt wurde bis auf 7—800° 4 Stunden lang. Der zurückgebliebene Körper war schwarz. Trotz des langen Erhitzens konnte kein Aufglühen beobachtet werden.

Es wurde nun wieder auf die alte Art der Stickstoffdarstellung aus Kaliumnitrit zurückgegriffen. Zur Reinigung und Trocknung dienten dieselben Apparate wie beim letzten Versuche, nur das lange Verbrennungsrohr war nicht ganz mit Kupferspänen, sondern zur Hälfte mit Eisen in Form von frisch reduziertem, reinstem Eisendrahte beschickt. Das Eisen, das hinter der glühenden Kupferschicht lag, wurde während des Versuches sichtlich angegriffen, und im austretenden Gase konnte kein Stickoxyd mehr nachgewiesen werden.

5. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 0,9124 g La
Gewicht nach dem Erhitzen 1,0040 „
daher Gewichtszunahme . 0,0916 g N
entspricht 9,13 Proz. Stickstoff.

Es wurden hier, wie auch bei den früheren Versuchen, beim Anwärmen Anlauffarben beobachtet. Der gebildete Körper war schwarz, nur an der Oberfläche etwas grau. Der Körper mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, bläht sich auf, wird grau und es wird dabei Ammoniak in Freiheit gesetzt; plötzlich beginnt die ganze Masse zu glühen und der zurückbleibende Körper ist ein trockenes, graues Pulver. Beim Erglühen wurde kein Flämmchen bemerkt.

6. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 0,6352 g La
Gewicht nach dem Erhitzen 0,6740 „
daher Gewichtszunahme . 0,0288 g N
entspricht 5,76 Proz. Stickstoff.

Der erhaltene Körper war blauschwarz und metallisch glänzend. Das Erhitzen wurde nicht genügend lange durchgeführt, daher auch die geringe Stickstoffaufnahme.

7. Versuch:

Verwendetes Metall . . . . . 0,8187 g La

Dieser Versuch wurde mehrmals unterbrochen, der Körper abkühlen gelassen, um eine Wägung ausführen zu können und um auf diese Weise zu sehen, ob die Stickstoffaufnahme eine allmähliche oder eine plötzliche sei.

Gewicht nach 15 Minuten Glühen 0,8560 g

daher Gewichtszunahme . . . . 0,0373 g N
entspricht 4,36 Proz. Stickstoff.

Erhaltener Körper blauschwarz.

Nach weiteren 15 Minuten Glühen 0,8709 g

daher Gewichtszunahme . . . . 0,0522 g N
entspricht 5,99 Proz. Stickstoff.

Erhaltener Körper schwarz.

Nach weiteren 30 Minuten Glühen 0,8905 g

daher Gewichtszunahme . . . . 0,0718 g N
entspricht 8,06 Proz. Stickstoff.

Nach weiteren 60 Minuten Glühen 0,9090 g

daher Gewichtszunahme . . . . 0,0903 g N
entspricht 9,93 Proz. Stickstoff.

Nach weiterem 30 Minuten langen
Glühen . . . . . 0,9161 g

daher Gewichtszunahme . . . . 0,0074 g N
entspricht 10,63 Proz. Stickstoff.

Während der Ausführung der Wägungen konnte jedesmal eine kleine Gewichtszunahme konstatiert werden, welche trotz raschesten und vorsichtigsten Wägens nicht verhindert werden konnte. Wie man aus obigen Zahlen ersieht, ist die Aufnahme von Stickstoff eine allmähliche zum Unterschied vom Cer, bei welchem dieselbe auf einmal unter Erglühen stattfindet. Das erhaltene Produkt wurde durch einen Tropfen Wasser langsam zersetzt, kein Erglühen trat ein.

8. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 0,6984 g La
Gewicht nach dem Erhitzen 0,7582 „
daher Gewichtszunahme . 0,0648 g N
entspricht 8,55 Proz. Stickstoff.

Es wurde das Metall 40 Minuten lang in den höchsten mit dem Verbrennungsofen erreichbaren Temperaturen bei zirka 900° gehalten, trotzdem konnte kein Aufglühen beobachtet werden.

Ich habe bei den verschiedenen vorstehend beschriebenen Präparaten Versuche gemacht, ihren Stickstoffgehalt zur Kontrolle analytisch zu bestimmen, aber nie kam ich zu übereinstimmenden Resultaten, obwohl die verschiedensten Methoden durchprobiert habe. Neben den allgemein gebräuchlichen versuchte ich auch den Stickstoff als Ammoniak zu bestimmen, indem ich letzteres durch Schmelzen mit Ätznatron austrieb und in Salzsäure auffing.

Beim letzterhaltenen Präparate habe ich die Analyse in folgender Weise durchgeführt. Der Körper wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Ammoniak durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und im Wasserdampfstrome in eine Vorlage überdestilliert, in der sich $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure befand. Durch Zurücktitrieren wurde ein Stickstoffgehalt von 7,21 Proz. gefunden. Beim Einwerfen des Schiffchens in die verdünnte Schwefelsäure entwickelten sich zuerst große Gasblasen und später erst trat regelmäßige schwache Gasentwicklung ein.

9. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 0,9695 g La
Gewicht nach dem Erhitzen 1,0466 „
daher Gewichtszunahme . 0,0771 g N
entspricht 7,37 Proz. Stickstoff.

Mit diesem Präparate wurden spezifische Wärmebestimmungen durchgeführt.

Aus den dabei erhaltenen Zahlen 0,07314
und 0,07216

ergibt sich im Mittel ein Wert von 0,07265 als spezifische Wärme.

Als Durchschnittszahl der Gewichtszunahme bei den Synthesen findet man 9,78 Proz. Stickstoff; in diese Zahl wurden nicht eingerechnet die Versuche 1, 2 und 6, bei denen zu kurze Zeit erhitzt wurde. Die erhaltene Zahl stimmt am besten mit La N überein, für welchen Körper theoretisch 9,091 Proz. gefunden wird.

Diese Formel entspricht auch am besten der spezifischen Wärme. Wir finden für obgenannte Verbindung eine Molekularwärme von 11,1881 und theoretisch berechnet sich für dieselbe 11,189; dabei wurde für Stickstoff die durchschnittliche Atomwärme von 5,0[8]) angenommen.

Daran anschließend sind noch die Versuche mit Luft und Ammoniak zu erwähnen. Erhitzt man Lanthandrehspäne in einem offenen Porzellantiegel, so verbrennen dieselben unter starker Lichtentwicklung und zurückbleibt ein graues Pulver. Dies ist nicht, wie erwartet, Lanthanoxyd, sondern ein Gemenge desselben mit Lanthannitrid. Geringe Mengen des erhaltenen Produktes mit Kalilauge erhitzt, entwickelten große Mengen von Ammoniak. Durch Stehenlassen des Körpers im offenen Porzellantiegel an der Luft wird derselbe bald zersetzt. Der Körper wurde dabei weiß, aber immer noch war in demselben Stickstoff auf obige Art nachzuweisen.

Es wurden nun auch einige Versuche mit trockener, kohlensäurefreier Luft im Verbrennungsrohr durchgeführt.

1. Versuch:

Nachdem sich zuerst schwache Anlauffarben zeigten, begann das Metall bei 240° schwarz zu werden, bei 350° war es vollkommen schwarz und bei 460° trat Erglühen ein; der zurückbleibende Körper war der Hauptsache nach schwarz, nur an der Oberfläche waren einige wenige weiße Teilchen bemerkbar.

[8]) Richter.

2. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	0,4755 g La
nach dem Erhitzen . . .	0,5447 „
daher Gewichtszunahme .	0,0692 g

entspricht einer Zunahme von 12,47 Proz.

Das Material wurde während 20 Minuten auf 750—800° erhitzt und trotzdem trat kein Erglühen ein. Die Späne waren nicht mehr frisch, sondern waren bereits sechs Tage im Schwefelsäureexsiccator gelegen. Das erhaltene Produkt war grau. Bei der Analyse, durchgeführt durch Schmelzen mit Ätznatron und Auffangen des gebildeten Ammoniaks in Salzsäure, wurden 4,97 Proz. Stickstoff erhalten. Bestimmt wurde derselbe durch Ausfällen mit Platinchlorid und Verglühen zu Platin. Jedenfalls darf man auch in diesem Falle die Stickstoffzahl als zu niedrig ansehen, weil auch hier das Schmelzgefäß defekt wurde.

Da beim letztangeführten Versuche kein Verglühen beobachtet werden konnte, wurde der Versuch mit der noch vorhandenen selben Substanz im offenen Porzellantiegel wiederholt.

Verwendetes Metall	0,4313 g La
Gewicht nach dem Verbrennen	0,4793 „
daher Gewichtszunahme . .	0,0480 g

entspricht einer Zunahme von 10,02 Proz.

Der Tiegelinhalt entzündete sich unter starker Lichtentwicklung. Analyse konnte keine durchgeführt werden, da das Gewicht, trotzdem die Substanz in einem Schwefelsäureexsiccator aufbewahrt wurde, über Nacht zunahm.

Es wurde nun noch ein Versuch in der Verbrennungsröhre mit frischen Lanthanspänen durchgeführt.

3. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	0,3356 g La
Gewicht nach dem Erhitzen	0,3766 „
daher Gewichtszunahme .	0,0410 g

entspricht einer Zunahme von 10,89 Proz.

Auch in diesem Falle trat kein Entzünden oder Aufglühen ein. — Bei 600° konnte ich beobachten, wie die ersten weißen Teilchen sich bildeten. Nach dem Erkalten hatten dieselben ein hornartiges Aussehen, mit eigentümlichem, fast perlmutterartigem Glanz.

Es wurde für Lanthan auch die Entzündungstemperatur in reinem Sauerstoff bestimmt und dabei Zahlen erhalten, die bei 440° liegen. Das Lanthanmetall verbrannte mit intensiv weißem Licht und das Schiffchen wurde dabei in kleinste Stückchen zertrümmert.

1. Versuch mit Ammoniak:

Dasselbe wurde gereinigt und getrocknet durch Kalilauge, Ätzkali, sowie durch ausgeglühten Natronkalk und Calciumoxyd.

Verwendetes Metall . . .	1,1226 g La
Gewicht nach dem Erhitzen	1,2379 „
daher Gewichtszunahme .	0,1153 g

entspricht 9,32 Proz. Zunahme.

Der erhaltene Körper sah schmutzig weiß aus. In die Flammen gebracht, verbrannte er nicht, sondern erglühte nur noch. Im Proberöhrchen für sich erhitzt, trat schwaches Verpuffen ein; mit Kalilauge erwärmt, entwickelte die Substanz Ammoniak.

2. Versuch:

Die Reinigung war dieselbe, jedoch wurde das Gas, bevor es durch die Trockenapparate geleitet, noch durch eine Kupferspirale, die sich in einer Kältenmischung von —23° befand, geschickt.

Verwendetes Metall . . .	0,5473 g La
Gewicht nach dem Erhitzen	0,6127 „
daher Gewichtszunahme .	0,0654 g

entspricht einer Zunahme von 10,67 Proz.

Substanz 10 Minuten auf 650—700° erhitzt, es konnte jedoch kein Erglühen bemerkt werden. Die durch Schmelzen

mit Ätznatron durchgeführte Analyse ergab 7,51 Proz. Stickstoff, gewogen als Platin. —

3. Versuch:

Erhalten ein weißgraues Pulver. Erglühen trat keines ein, die Wägung konnte nicht sofort ausgeführt werden und nach 10 Minuten war die Substanz bereits sichtlich zersetzt.

Ein hinderlicher Umstand lag darin, daß Ammoniakgas so schwer vollkommen zu trocknen ist, weshalb sich auch keine homogenen Produkte bildeten.

Cer und Stickstoff.

Vor den eigentlichen Versuchen mit Cer möchte ich noch eine Beobachtung mitteilen, die ich bei der Einwirkung von Stickstoff auf ein Metallgemisch gemacht habe. Dasselbe war hergestellt durch Elektrolyse von wasserfreien Chloriden der nichtfraktionierten Cermetalle und bestand der Hauptsache nach aus Cer, Lanthan, Praseodym und Neodym. Wie ich bei den ersten Versuchen mit Lanthan im Stickstoffstrome bereits bemerkt habe, war es ein mißlicher Umstand, daß das Stickoxyd so schwer zu entfernen war. Bevor nun der Versuch mit reduziertem Eisen angestellt wurde, versuchte ich die Entfernung des Stickoxyds mit Drehspänen obengenannten Metalles und habe zu diesem Zwecke eine 15 cm lange Schicht dieser Späne hinter das Kupfer in die Verbrennungsröhre eingefüllt in der Hoffnung, falls das Stickoxyd mit dem Lanthan in Reaktion trete, es zuvor durch das vorgeschaltete Metall weggenommen werde. Die Luft war bereits alle aus dem Apparate verdrängt, die beiden vorgelegten Reservoirs mit Stickstoff gefüllt, und der eigentliche Versuch, die Erhitzung des Lanthanmetalles im Stickstoffstrom begonnen. Wider Erwarten bemerkte ich auf einmal intensiv helles Leuchten aus dem mittlerweile angeheizten Verbrennungsofen. Beim Öffnen der Kacheln des Ofens sah

ich, daß das Licht von den Spänen der Ceritmetalle ausging. Erst nach 2 bis 3 Minuten hörte das Leuchten auf. Dieser Teil der Röhre blieb jedoch noch längere Zeit in stärkerer Glut als das Kupfer. Die Flammen des Ofens wurden ausgedreht, der Stickstoffstrom jedoch weiter gehen gelassen. Nach dem Abkühlen blieb ein bordeauxroter zusammengesinterter Körper zurück, dabei war das Glasrohr sehr stark angegriffen. Der Körper zeigte die Eigenschaften des Lanthanstickstoffes, besonders schön jedoch dessen Reaktion mit Wasser. Wurde er mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, so trat sofort Reaktion ein; der Körper wurde grau, blähte sich auf und kam schließlich zum Glühen. Gleichzeitig wurde ein kleines nicht leuchtendes Flämmchen sichtbar, was beim Lanthan niemals, hingegen beim Cer immer bemerkt wurde. Der zurückbleibende Körper war ein braunes Oxydpulver. Zu bemerken wäre nur noch, daß der Körper, mit 50proz. Schwefelsäure zusammengebracht, ein wenig Schwefeldioxyd entwickelte. Habe diesen Versuch deshalb ausgeführt, um eventuell den Stickstoffgehalt, wie es Paskowezky[9]) beim Magnesiumnitrid getan, zu bestimmen, aber es gelang nicht wegen der erwähnten Schwefeldioxydentwicklung.

Der Stickstoff für die ersten Versuche mit Cer wurde nach derselben Weise wie bei den letzten Lanthanversuchen dargestellt und gereinigt. Es kamen auch hier zuerst Porzellanschiffchen zur Anwendung.

1. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	2,1631 g	Ce
Gewicht nach dem Erglühen	2,3186 „	
daher Gewichtszunahme . .	0,1555 g	N

entspricht 6,71 Proz. Stickstoff.

Es trat nach etwa $^3/_4$ stündigem Glühen bei etwa 850—900° Entzündung unter starker Lichtentwicklung ein. Der Körper wurde beim Anwärmen zuerst tombakbraun und schließlich

[9]) J. f. pr. Ch. 47 p. 89—94.

schwarz. Nach dem Abkühlen blieb eine gelbbraune zusammengesinterte Masse, an der Oberfläche graugelb überzogen, zurück.

2. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	1,7119 g	Ce
Gewicht nach dem Erglühen	1,8766 „	
daher Gewichtszunahme . .	0,1647 g	N

entspricht 8,78 Proz. Stickstoff.

Das erhaltene Glühprodukt war gelbbraun. Es zeigte, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, dieselbe Reaktion wie sie beim unreinen Metall beschrieben wurde.

3. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	1,1396 g	Ce
Gewicht nach dem Erglühen	1,2349 „	
daher Gewichtszunahme . .	0,0953 g	N

entspricht 7,72 Proz. Stickstoff.

Erglühen nach 20 Minuten in der größten erreichbaren Hitze des Ofens von etwa 850—900°. Erhaltenes Produkt war gelbbraun, ein geringer Teil, der erste in der Richtung des Gasstromes, jedoch schwarz. Erstgenanntes Produkt reagierte mit kaltem Wasser schwer, letzteres langsam. Erglühen konnte nicht beobachtet werden. Beim Lösen in verdünnter Salzsäure verbleibt ein geringer schwarzer Rückstand, der auch durch Kochen nicht in Lösung zu bringen war. Dabei war Geruch nach Siliziumwasserstoff zu bemerken, welche Eigenschaften bei dem ursprünglichen Metalle nicht vorhanden waren. Da bei dem Versuche das Porzellanschiffchen sehr stark angegriffen wurde, ist das Auftreten des Geruches auf letzteren Umstand zurückzuführen. Für die weiteren Versuche kamen deshalb Kupferschiffchen zur Verwendung.

4. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	1,0821 g	Ce
Gewicht nach dem Erglühen	1,1761 „	
daher Gewichtszunahme . .	0,0940 g	N

entspricht 7,99 Proz. Stickstoff.

Die Drehspäne waren nicht frisch abgedreht, sondern vom vorhergehenden Tage, weshalb sie bereits gelb angelaufen waren. Die oberste Schichte des erhaltenen Körpers war schwarz, sonst hatte derselbe gelbbraunes Aussehen. Mit einem Tropfen Wasser zersetzte er sich langsam.

5. Versuch:

Derselbe wurde mehrmals unterbrochen und Wägungen ausgeführt, um die Stickstoffaufnahme nach verschiedenen Zeiten zu konstatieren.

Verwendetes Metall . . . . . 1,6687 g Ce
nach 20 Minuten Glühen . . . 1,6907 „
daher Gewichtszunahme . . . . 0,0220 g N
entspricht 1,30 Proz. Stickstoff.

Nach weiteren 15 Minuten Glühen 1,6973 g
daher Gewichtszunahme . . . 0,0286 g N
entspricht 1,69 Proz. Stickstoff.

Nach weiteren 32 Minuten Erhitzen trat Entzünden ein.
Gewicht des gebildeten Körpers . 1,8261 g
daher Gewichtszunahme . . . 0,1574 g N
entspricht 8,62 Proz. Stickstoff.

Die Hauptmasse des erhaltenen Körpers war grünbraun, an der Oberfläche etwas schwarz, während vor dem Erglühen der Körper dunkelrot aussah.

6. Versuch:

Verwendetes Metall . . . 0,8639 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen 0,9434 „
daher Gewichtszunahme . . 0,0795 g N
entspricht 8,43 Proz. Stickstoff.

Der obere Teil des Schiffcheninhaltes war schwarz, der untere gelbbraun; davon wurde eine Analyse, wie beim Lanthannitrid näher beschrieben, ausgeführt. Beim Einwerfen der Substanz in verdünnte Schwefelsäure erglühte

dieselbe, bis sie ganz von Säure bedeckt war. Durch Titration wurde ein Gehalt von 7,03 Proz. Stickstoff gefunden.

7. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	0,8904 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen	0,9668 „
daher Gewichtszunahme . .	0,0764 g N

entspricht 7,90 Proz. Stickstoff.

Bei der Analyse dieses Körpers wurden 7,35 Proz. Stickstoff gefunden.

8. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	0,6816 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen	0,7393 „
daher Gewichtszunahme . .	0,0577 g N

entspricht 7,805 Proz. Stickstoff.

Erhaltener Körper war schwarz, der mittlere Teil gelbgrün. Bei der Wägung starke Gewichtszunahme.

9. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	0,8959 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen	0,9754 „
daher Gewichtszunahme .	0,0795 g N

entspricht 8,16 Proz. Stickstoff.

Die durchgeführte Analyse ergab 7,63 Proz. Stickstoff.

10. Versuch:

Verwendetes Metall . . .	1,6488 g Ce
Gewicht nach dem Erglühen	1,8003 „
daher Gewichtszunahme . .	0,1515 g N

entspricht 8,415 Proz. Stickstoff.

Das erhaltene Produkt war messinggelb, die einzelnen Späne sehr hart, spröde und zusammengebacken und beim Zerdrücken derselben traten Funken auf.

Mit diesem Körper wurde eine spezifische Wärmebestimmung durchgeführt und dabei folgende Zahlen erhalten 0,07234
0,07589
0,07524
0,08606

Der sich daraus berechnende Mittelwert unter Weglassung der letzten Zahl ist 0,07339

Wird für die Verbindung die Formel Ce N angenommen, so berechnet sich hierfür eine Molekularwärme von 11,3021.

Theoretisch ergibt sich für obige Formel eine solche von 11,27, wenn die spezifische Wärme von Cer zu 0,04479 und die Atomwärme von Stickstoff zu 5,0[10]) angenommen wird.

Die gefundene durchschnittliche Stickstoffaufnahme war 8,053 Proz. und bei Weglassung des ersten Versuches sogar 8,24 Proz.; für Ce N berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 9,09 Proz.

Daran anschließend sind zwei Versuche zu beschreiben, die gemacht wurden, um die Einwirkung von Stickstoff auf die Wasserstoffverbindung kennen zu lernen.

Die Versuche wurden jedesmal mit frisch dargestelltem Cerhydrid ausgeführt. Ueber dasselbe wurde Stickstoff unter Erhitzen geleitet. Der Körper verändert sich dem Aussehen nach nicht und es tritt auch kein Erglühen ein. Nachdem die Verbrennungsröhre bis auf Zimmertemperatur abgekühlt war, entnahm ich derselben das Schiffchen. In dem Momente, in welchem das Schiffchen, welches die Substanz enthielt, mit Luft in Berührung kam, erglühte dieselbe und verbrannte zu einem gelben Pulver. Es trat dieselbe Reaktion ein, wie sie des öfteren, jedoch bedeutend langsamer, bei manchen Wasserstoffverbindungen zu beobachten war. Es konnte wegen dieser raschen Veränderlichkeit keine Wägung durchgeführt werden.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte ich auch beim Versuche, die Einwirkung des Ammoniaks auf das Metall selbst

[10]) Richter.

zu studieren. Bei dem mehrmals wiederholten Versuche bekam ich stets ein Reaktionsprodukt, das schwarz aussah und welches sich sofort entzündete, wenn es mit Luft in Berührung kam. Ein Aufglühen wurde niemals beobachtet. Das aus der Verbrennungsröhre entweichende Gas war sehr stark wasserstoffhaltig, was jedoch auch seinen Grund in der Zerlegung des Ammoniaks in seine Komponenten infolge der im Verbrennungsrohr herrschenden hohen Temperatur haben konnte.

Daran anschließend möchte ich noch die mit Luft ausgeführten Versuche erwähnen.

Beim Verbrennen von Cerspänen in offenem Porzellantiegel bleibt ein gelbes Pulver zurück. Dasselbe ist der Hauptsache nach Cerdioxyd, welches im Verhältnis zum Lanthan jedoch wenig Stickstoff enthält. Derselbe Versuch im Verbrennungsrohr durchgeführt, ergab eine Entzündungstemperatur von 130 Millivolt, welche ca. 142° entsprechen. Der nach dem Erglühen zurückbleibende Körper war ebenfalls ein gelbes Pulver mit den oben angeführten Eigenschaften.

Es wurde für Cer auch die Entzündungstemperatur in reinem Sauerstoff bestimmt. Die dabei erhaltenen Zahlen schwanken zwischen 150 und 180°. Die für die Versuche verwendeten Schiffchen wurden jedesmal in kleinste Stücke zertrümmert.

Zum Vergleiche wurden auch die Entzündungstemperaturen in Sauerstoff für Magnesium und Aluminium bestimmt. Ersteres entzündet sich bei 540° langsam erglühend, ohne besondere Lichtentwicklung, letzteres bei 580°. Die Lichtentwicklung war in diesem Falle etwas stärker als beim Magnesium, aber lange nicht so stark wie beim Cer.

Als Resultat haben die beschriebenen Versuche ergeben, daß die Metalle Lanthan und Cer, letzteres noch stärker als ersteres, mit Wasserstoff und Stickstoff zu reagieren imstande sind. Ähnliches zeigte sich bei den Versuchen mit anderen Gasen. Kohlendioxyd und Kohlenoxyd wird Sauerstoff, den Kohlenwasserstoffen wird Wasserstoff entzogen;

umsomehr ist es jedoch zu verwundern, daß die Metalle mit den Halogenen erst bei höherer Temperatur in Reaktion treten. In einer Chlor- oder Bromatmosphäre verbrennen dieselben erst beim Berühren mit einem glühenden Gegenstande. Auch mit Schwefel treten sie nur langsam in Reaktion. Cer in einem Proberöhrchen mit Schwefel erhitzt, bis letzterer zu verdampfen beginnt, entzündet sich nicht; und nur wenig Schwefel wird aufgenommen.